

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-175811

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 1 B 33/12 | | | C 0 1 B 33/12 | Z |
| C 0 8 K 3/36 | K C X | | C 0 8 K 3/36 | K C X |

審査請求 有 発明の数 2 F D (全 13 頁)

| | |
|-------------|-----------------|
| (21)出願番号 | 特願平8-302338 |
| (62)分割の表示 | 特願昭62-139081の分割 |
| (22)出願日 | 昭和62年(1987)6月4日 |
| (31)優先権主張番号 | 8 6 - 0 8 1 6 0 |
| (32)優先日 | 1986年6月6日 |
| (33)優先権主張国 | フランス (F R) |
| (31)優先権主張番号 | 8 7 - 0 5 5 0 2 |
| (32)優先日 | 1987年4月17日 |
| (33)優先権主張国 | フランス (F R) |

| | |
|---------|--|
| (71)出願人 | 390023135 ローヌ-プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー ル・ドゥーメ、25 |
| (72)発明者 | ミシェル・ドルーユ フランス国リヨン、リュ・バンドーム、41 |
| (72)発明者 | フランソワ・パルマンティエ フランス国リヨン、リュ・ピエール・ロバ ン、12 |
| (74)代理人 | 弁理士 倉内 基弘 (外1名) |

(54)【発明の名称】 シリカを基材とした顆粒の製造法

(57)【要約】

【課題】 シリカを基材とした顆粒の製造法を提供する。

【解決手段】 (a)シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒と一緒に混合し、これによってシリカを実質上含まない液相とシリカを基材とした顆粒を得、(b)液相と顆粒を分離し、(c)要すれば上記顆粒を洗浄し乾燥することからなる、少なくとも300 μ mの平均サイズを有しかつ0.15~0.32の密度を有するほぼ球形状の球の形を呈するシリカを基材とした顆粒の製造法である。

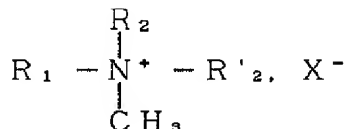
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の工程、(a) シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒と一緒にし混合し、これによってシリカを実質上含まない液相とシリカを基材とした顆粒を得、(b) 液相と顆粒を分離し、(c) 要すれば上記顆粒を洗浄し乾燥する工程よりなることを特徴とする、少なくとも300 μ mの平均サイズを有しかつ0.15～0.32の密度を有するほぼ球形状の球の形を呈するシリカを基材とした顆粒の製造法。

【請求項2】 次の工程、(a) シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒と一緒にし混合し、これによってシリカを実質上含まない液相とシリカを基材とした顆粒を得、(b) 液相と顆粒を分離し、(c) 要すれば上記顆粒を洗浄し、(d) 上記顆粒を稠密化処理に付す工程よりなることを特徴とする、少なくとも80 μ mの平均サイズを有しかつ少なくとも0.32の密度を有するほぼ球形状の球の形を呈するシリカを基材とした顆粒の製造法。

【請求項3】 顆粒を攪拌処理に付して稠密化を行うことを特徴とする請求項2記載の製造法。

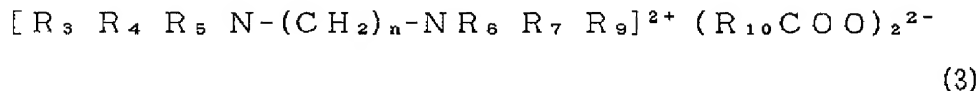
【請求項4】 顆粒を回転ドラム、ドラジワール、攪拌



(ここで、 R_1 は好ましくは6以上の炭素原子数を有するアルキル又はアルケニル基であり、 R_1 及び R'_2 は同一又は異なったアルキル、アルキルオキシ又はアルキルフェニル基であり、

$R_3, R_4, R_5, N^+(CH_2)_n - N^+, R_6, R_7, R_8, 2X^-$ (2)
(ここで、 R_3 は8以上の炭素原子数を有するアルキル又はアルケニル基であり、

R_4, R_5, R_6, R_7 及び R_8 は水素又はアルキル基であり、 R_4, R_5, R_6 又は R_7 は同一又は異なっていてよく、



(ここで、 R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 及び n は上記で定義した通りであり、 R_8 は水素又はアルキル基であり、 R_{10} は8以上の炭素原子数を有するアルキル基である)

機付き容器又は流動床内に通入することによって稠密化を行うことを特徴とする請求項2又は3記載の製造法。

【請求項5】 陽イオン性又は両性の疎水性物質を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造法。

【請求項6】 第一、第二及び第三アミン又はそれらの塩類、第四アンモニウム塩、アミノ酸又はそれらの塩類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の疎水性物質を用いることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の製造法。

【請求項7】 脂肪族アミンを用いることを特徴とする請求項6記載の製造法。

【請求項8】 第一、第二又は第三アミンの塩として酢酸塩を用いることを特徴とする請求項6又は7記載の製造法。

【請求項9】 疎水性物質としてジアミンを用いることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の製造法。

【請求項10】 次式

【化1】



(ここで R は $C_8 \sim C_{22}$ 基である)のジアミンを用いることを特徴とする請求項9記載の製造法。

【請求項11】 次式(1)

【化2】

X は陰イオンである)の第四アンモニウム塩を用いることを特徴とする請求項6記載の製造法。

【請求項12】 次式(2)

【化3】

n は1～3の数であり、 X は陰イオンである)の第四ジアンモニウムを用いることを特徴とする請求項6記載の製造法。

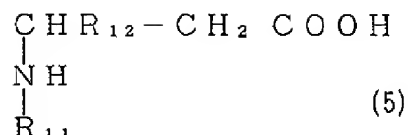
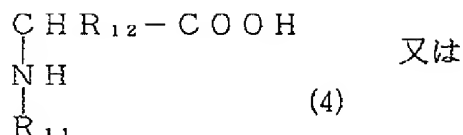
【請求項13】 次式(3)

【化4】

のジアミンの塩を用いることを特徴とする請求項9記載の製造法。

【請求項14】 次式(4) 又は(5)

【化5】



(ここで、 R_{11} 及び R_{12} は水素又はアルキル基であり、ただし R_{11} 及び R_{12} は同時に水素ではない)の amino 酸又はそれらの塩類を用いることを特徴とする請求項6記

載の製造法。

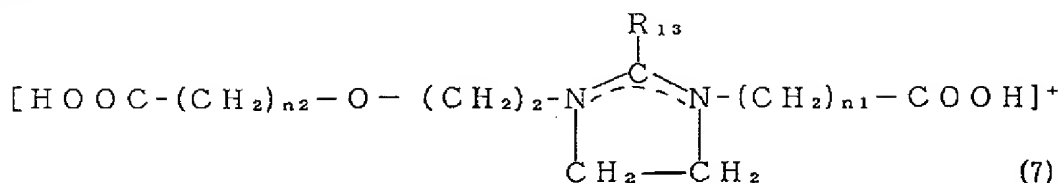
【請求項15】 次式(6)

【化6】



(ここで、 R_{13} は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ アルキル基である)の化合物又は次式(7)

【化7】

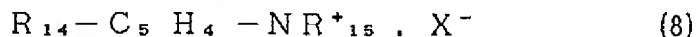


(ここで、 n_1 及び n_2 は1~4である同一又は異なった整数である)の誘導体の塩を疎水性物質として用いることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の製造

法。

【請求項16】 次式(8)

【化8】



法。

(ここで、 X はハロゲン、特に塩素であり、 R_{14} は脂肪酸の炭素鎖に相当する基であり、 R_{15} はアルキル基である)の化合物を疎水性物質として用いることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の製造法。

【請求項17】 6以上の炭素原子数を有するアミンのうちから選ばれる少なくとも1種の疎水性物質を用いることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の製造法。

【請求項18】 脂肪族アミンを用いることを特徴とする請求項17記載の製造法。

【請求項19】 エステル、エーテル及びケトンよりなる群から選ばれる溶媒を用いることを特徴とする請求項1~18のいずれかに記載の製造法。

【請求項20】 酢酸エステルを溶媒として用いることを特徴とする請求項19記載の製造法。

【請求項21】 ベンゼン系炭化水素のうちから選ばれる溶媒を用いることを特徴とする請求項1~19のいずれかに記載の製造法。

【請求項22】 トルエン又はキシレンを溶媒として用いることを特徴とする請求項21記載の製造法。

【請求項23】 ハロゲン化脂肪族炭化水素又はハロゲン化脂環式炭化水素のうちから選ばれる溶媒を用いることを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載の製造

法。

【請求項24】 ハロゲン化エチレン系炭化水素のうちから選ばれる少なくとも1種の溶媒を用いることを特徴とする請求項23記載の製造法。

【請求項25】 脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ であることを特徴とする請求項23又は24記載の製造法。

【請求項26】 ジクロロエチレン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンのうちから選ばれる少なくとも1種の溶媒を用いることを特徴とする請求項24記載の製造法。

【請求項27】 乾燥物基準でシリカに対して1~60重量%の量の疎水性物質を用いることを特徴とする請求項1~16及び19~26のいずれかに記載の製造法。

【請求項28】 乾燥物基準でシリカに対して少なくとも60重量%の量の疎水性物質を用いることを特徴とする請求項17又は18記載の製造法。

【請求項29】 多くとも4に等しい炭素原子数を有するアミンを用い、そしてアミン、溶媒及びシリカ懸濁液の接触及び混合を少なくとも50℃、特に80℃の温度で行うことを特徴とする請求項17、18又は28のいずれかに記載の製造法。

【請求項30】 5又は6の炭素原子数を有するアミンを用い、そしてアミン、溶媒及びシリカ懸濁液の接触及

び混合を少なくとも60℃、特に80℃の温度で行うことを特徴とする請求項17、18又は28のいずれかに記載の製造法。

【請求項31】 溶媒の容量（リットルで表わす）／シリカの重量（kgで表わす）の比が1～5、好ましくは1.5～4.5であるような量の溶媒を用いることを特徴とする請求項1～30のいずれかに記載の製造法。

【請求項32】 まずシリカ懸濁液と溶媒を混合し、次いでそのようにして得られた混合物中に疎水性物質を導入することを特徴とする請求項1～31のいずれかに記載の製造法。

【請求項33】 まずシリカ懸濁液を疎水性物質と混合し、次いでそのようにして得られた混合物中に溶媒を導入することを特徴とする請求項1～31のいずれかに記載の製造法。

【請求項34】 液相から分離した後、顆粒を水洗し又は前記の溶媒で飽和した水で洗浄することを特徴とする請求項1～31のいずれかに記載の製造法。

【請求項35】 まず溶媒と疎水性物質を混合し、次いでそのようにして得られた混合物をシリカ懸濁液と一緒にすることを特徴とする請求項1～31のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカを基材とした顆粒、その製造法及びエラストマーの補強充填材としての使用に関する。

【0002】

【従来の技術】エラストマーの白色補強充填材として沈降シリカが長い間使用されていることが知られている。しかしながら、補強充填材としてはそれらは取り扱いが容易でかつ混合物中に容易に配合できねばならない。粉末状外形は、それが大きな粉立ちを伴ないかつ混入が遅いという点で満足できるものではない（見かけ密度が小さいため）。過去において顆粒状の外形が提案されたが、このものは前記の二つの問題点を有利に解決するが、しかしエラストマー中への充填材の分散が不十分であるという問題をしばしば生じる。この欠点を防止するために種々の解決策が提案された。

【0003】本出願人によるヨーロッパ特許第18866号には、80 μ mよりも大きく、特に200～300 μ mの平均サイズを持つ均一な球の形のシリカ顆粒が記載されている。これらの球体は、沈降シリカの懸濁液を噴霧化することによって得られる。この種の物質は、エラストマーの補強にあたってその性質が特に大きいことを示す。しかしながら、得られる物質を或る観点から又は同時にいくつかの観点からさらに改善する必要が認識されている。しかし、微小物含有量が小さくかつ脆弱物が少なく、そして粒度の均一性が高くかつより密度の高い物質を得ることの問題が提起されている。

【0004】さらに、顆粒、特に前記のものの製造法は、アトマイザーを使用する。これらの装置は、噴霧すべき懸濁液に対して、特に、或る種の最大値を超えることのできない乾燥物含有量に対して条件を課すものであり、また大きな維持費を必要とする。また、これらの方法は、得られる物質を或る範囲の粒度に限定するという不都合を与えるが、これは特に上記した乾燥物含有量の値が小さいためである。さらに、製造法の簡略化及びそれらの可能性の増大を知ることの問題が提起されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の第一の目的は、さらに改善された特性を示す物質を提供することである。本発明の第二の目的は、特にこのような物質を得る方法を簡略化させかつ改善することである。本発明の第一の態様に従うシリカを基材とした顆粒は、少なくとも300 μ mの平均サイズを有しかつ0.15～0.32の密度を有するほぼ球形状の球の形を呈することを特徴とするものである。本発明の第二の態様に従うシリカを基材とした顆粒は、少なくとも80 μ mの平均サイズを有しかつ0.32よりも大きい密度を有するほぼ球形状の球の形を呈することを特徴とする緻密化された顆粒である。さらに、本発明は、特に、上記の第一の態様による顆粒の製造法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によるこの製造法は、次の工程(a) シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒と一緒にし混合し、これによってシリカを実質上含まない液相とシリカを基材とした顆粒を得、(b) 液相と顆粒を分離し、(c) 要すれば上記顆粒を洗浄し乾燥する工程よりなることを特徴とする。

【0007】さらに、本発明は、特に上記した第二の態様による顆粒の製造法に関する。本発明による第二の製造法は、次の工程(a) シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒と一緒にし混合し、これによってシリカを実質上含まない液相とシリカを基材とした顆粒を得、(b) 液相と顆粒を分離し、(c) 要すれば上記顆粒を洗浄し、(d) 上記顆粒を稠密化処理に付す工程よりなることを特徴とする。

【0008】これらの製造法は信頼性がありかつ適応性が高い。事実、簡単で安価な装置を一つ使用するだけである。さらに、全ての生成物について一定の範囲のサイズと密度を得ることが可能である。さらに、一般的に言えば、本発明は、前記の二つの製造法によって得られるシリカを基材とした全ての顆粒に関する。本発明のその他の特徴及び利点は、以下の説明及び実施例の教示から明らかとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】前記したように、本発明の物質は、特に以下に記載する二つの種類からなる。両場合とも、その物質はシリカを基材とした顆粒である。本発明において、用語「シリカを基材とした」とは、広い意味に理解すべきであって、事実、けい酸、シリカ、けい酸塩及びアルミノけい酸塩よりなる群から選ばれる成分から実質上なり又はこれらの成分の混合物からなる顆粒をも意味するものとする。本発明に従う顆粒は一般的に沈降シリカを基材としている。このものは、ほぼ球形状の球の形を呈する。第一のタイプ、即ち、本発明の第一の態様に従う顆粒について、その平均サイズは少なくとも $300\mu\text{m}$ である。好ましい実施態様によれば、顆粒は、 $300\sim 2500\mu\text{m}$ 、特に $350\sim 1000\mu\text{m}$ の平均サイズを有する。

【0010】密度は $0.15\sim 0.32$ の間である。これは、AFNOR規格No. 030100に従って充填された状態での充填密度である。特に、密度は $0.20\sim 0.30$ である。これらの顆粒は、一般に少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を示すシリカよりなる。さらに詳しくは、これらの顆粒は、 $50\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である。この表面積は、J.A.C. S. Vol. 60, p. 309 (1938年2月)に記載のB.E.T.法により決定される。

【0011】顆粒を構成するシリカのCTAB表面積は、一般に少なくとも $40\text{m}^2/\text{g}$ である。この表面積は、さらに詳しくは $40\sim 320\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $80\sim 270\text{m}^2/\text{g}$ であってよい。このCTAB表面積は、Rubber Chemistry and Technology Vol. 44, P. 1287 \sim 1296 (1971) にジャイ・ジャンセン及びG. クラウスの両氏により提案された方法によってpH9で臭化セチルトリメチルアンモニウムを吸着させることにより決定される外部表面積である。さらに、第一のタイプの顆粒の他の特徴は、その多孔率である。

【0012】本明細書においては、与えられた細孔容積は水銀ポロシメータによって測定され、また細孔直径は接触角 $\theta=130^\circ$ 及び表面張力 $\gamma=484\text{ダイン}/\text{cm}$ を用いてウォッシュバーン関係式によって計算される。多孔率の測定は、乾燥物について 150°C で 1Pa の圧力下で行われる。与えられた多孔率は、顆粒内多孔率を反映し、したがって $10\mu\sim 0.001\mu$ の直径の細孔と相関している。

【0013】第一の態様の顆粒は、多くとも $3.6\text{cm}^3/\text{g}$ 、特に $3.6\text{m}^3/\text{g}$ (密度 0.15 の物質について) $\sim 1.40\text{cm}^3/\text{g}$ (密度 0.32 の物質について) の間の全細孔容積 (VPT) を示す。この後者の相関は実質上単分散の大きさの物質についてのものである。さらに、この全細孔容積の他に、これらの同一の顆粒は、細孔分布によって特徴づけられる。しかして、これらの物質は、下記の条件にほぼ相当する。即ち、全細

孔容積の多くとも約80%がBET比表面積に対して下記の与えられた値にほぼ等しい直径を示す細孔よりなっている。

$$\begin{aligned} 50\sim 100\text{m}^2/\text{g} &: 0.12\mu\text{m} \\ 100\sim 150\text{m}^2/\text{g} &: 0.075\mu\text{m} \\ 150\sim 200\text{m}^2/\text{g} &: 0.050\mu\text{m} \\ 200\sim 250\text{m}^2/\text{g} &: 0.025\mu\text{m} \\ >250\text{m}^2/\text{g} &: 0.015\mu\text{m} \end{aligned}$$

上に示した値はこれらの物質の特徴的ポログラムの一般的外観を反映させるためのものであり、したがって僅かに変化し得ることが理解される。用いる製造法 (以下に詳細に検討するが) を考慮すれば、第一の態様の顆粒は、本発明の第二の態様に従う顆粒の先駆体とみなすことができる。

【0014】第二のタイプの顆粒は、まず密度の点で第一のものと区別され、そして或る種の場合には大きな直径の点で区別される。事実、その密度は少なくとも 0.32 である。これらの顆粒はほぼ球形状の球の形を呈し、そしてそれらの平均サイズは第一の具体例のものである $80\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ であるが第二の具体例のものである $400\mu\text{m}$ より大であってよい。第二の具体例の好ましい実施態様によれば、その平均サイズは $0.5\text{mm}\sim 20\text{mm}$ である。

【0015】さらに、第二のタイプの顆粒は、 $0.32\sim 0.5$ の密度を有利に示すことができる。これらを構成するシリカのBET表面積は一般に少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらにそれは $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である。CTAB表面積は一般に少なくとも $40\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに具体的には $40\sim 320\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $80\sim 270\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0016】さらに、第二の種類の顆粒は、特有の多孔率を示す。これらの全細孔容積は多くとも $1.40\text{cm}^3/\text{g}$ であり、詳しくは $1.40\sim 0.7\text{cm}^3/\text{g}$ であって、これは密度 $0.32\sim 0.5$ の物質に対するものである。後者の相関は、実質上単分散の大きさの物質についてのものである。さらに、この全細孔容積の分布に関しては、これらの顆粒は下記の条件にほぼ相当する。即ち、全細孔容積の少なくとも約80%がBET比表面に対して以下に示した値にほぼ等しい直径を示す細孔からなるものである。

$$\begin{aligned} 50\sim 100\text{m}^2/\text{g} &: 0.12\mu\text{m} \\ 100\sim 150\text{m}^2/\text{g} &: 0.075\mu\text{m} \\ 150\sim 200\text{m}^2/\text{g} &: 0.050\mu\text{m} \\ 200\sim 250\text{m}^2/\text{g} &: 0.025\mu\text{m} \\ >250\text{m}^2/\text{g} &: 0.015\mu\text{m} \end{aligned}$$

【0017】また、本発明は疎水性の顆粒を得るのを可能にさせるものであるといえる。本発明の顆粒は各種の顆粒について前記した特性を示すことができる外に、シリカのBET表面積に応じて $0.5\sim 35$ 重量%、特に $1\sim 10$ 重量%の疎水性物質を含有することができ

る。本発明の顆粒の疎水性は工程中維持される。

【0018】本発明の顆粒は、多くの利点を示す。まず、良好な摩擦抵抗を持っている。したがって、それらは、輸送又は取扱中に、特にゴムへの配合の際に微小物をほとんど生じない。それらは高い密度を有する。さらに、ゴム中への良好な分散性を示す。これらの表示は大きな粒度範囲で変動することができ、このためこれらを各種の用途に適させることができる。これに関して、本発明の顆粒は、エラストマー用途の他に、シリカのあらゆる周知の用途、例えば充填材、吸着材などに用いることができる。

【0019】次に、製造法を説明する。これらの製造法は、以下に説明するいくつかの工程よりなる。第一の工程は、シリカ懸濁液、少なくとも1種の疎水性物質及び少なくとも1種の水とほとんど混和しないか又は全然混和しない有機溶媒と一緒に混合することからなる。

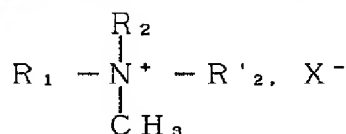
【0020】本発明者は、これらの条件で実施すればシリカの顆粒化が達成できることを見出した。ここで、これらの各種の条件を詳述する。

シリカ懸濁液

シリカの懸濁液はいくつかの態様で得ることができる。一般的に、それは、硫酸又は炭酸のような酸性剤により中和させたけい酸アルカリ溶液から沈殿させることによって得られる水溶液である。なお、本発明の方法に対しては、懸濁液の乾燥物含有量は臨界的でないことを付言する。

【0021】疎水性物質

製造法の第一工程は疎水性物質をも使用する。本発明の大きな特徴によれば、疎水性物質は陽イオン性又は両性の疎水性物質でなければならない。本発明の方法に好適な疎水性物質は、第一、第二及び第三アミン又はこれら



(ここで、 R_1 は好ましくは6以上、特に10以上の炭素原子数を有するアルキル又はアルケニル基であり、 R_1 及び R'_2 は同一又は異なったアルキル、アルキルオキシ又はアルキルフェニル基であり、 X は陰イオンである)の第四アンモニウム塩を用いることができる。これらの塩の中でも、特に塩化物及び硫酸塩が用いられる。

【0026】このカテゴリーに入る好適な疎水性物質としては、 R_1 がやし油脂脂肪酸基であり、 R_2 がベンジル基であり、 R'_2 がメチル基であり、陰イオンが塩素であるもの(商標「Noranium DA50」として市販されている製品)、そして R_1 が獣脂脂肪酸の炭素鎖に相当す

$R_3, R_4, R_5, N^+(CH_2)_n - N^+ R_6, R_7, R_8, 2X^-$ (ここで、 R_3 は8以上の炭素原子数を有するアルキル又はアルケニル基であり、 R_4, R_5, R_6, R_7 及び

の塩類、第四アンモニウム塩、アミノ酸又はそれらの塩類よりなる群から特に選ばれる。

【0022】アミンに関しては、まず軽質のアミンを用いることができる。このようなアミンとは、炭化水素鎖の炭素原子数が多くとも6に等しいアミンを意味する。特に、 $C_4 \sim C_6$ のアミンが用いられる。また、好ましくは脂肪族アミンが用いられる。そのような例としては、 n -ブチルアミン、シクロヘキシルアミンをあげることができる。また、脂肪族アミンも用いられる。明らかにするため、脂肪族アミンとは、置換基が6よりも大きく、特に10以上である炭素原子数を示す炭素鎖であるアミンを意味することができる。

【0023】第三アミンのうちでは、次式 $RN(CH_3)_2$

(ここで、 R は特に $C_8 \sim C_{22}$ 、詳しくは $C_8 \sim C_{18}$ の基、例えば、水素化された又はされていない獣脂脂肪酸、やし油脂脂肪酸、オレイン酸などの脂肪酸の炭素鎖に相当する基である)の脂肪酸ジメチルアルキルアミンがあげられる。

【0024】同じ群の中でも、次式 $R_2 NCH_3$

(ここで、基 R は前記の式で定義した通りである)の脂肪族ジアルキルメチルアミンもあげることができる。しかし、同じ群の中で次式 $R_3 N$

(ここで R は上で定義した通りである)の脂肪族トリアルキルアミンも好適である。第一、第二又は第三アミンの塩類としては、酢酸塩を用いることができる。

【0025】さらに、次式(1)

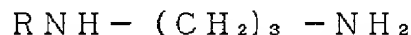
【化9】

(1)

る基であり、 R_2 及び R'_2 が同一であってメチル基を表わすもの(商標「Noranium MS80」として市販されている製品)をあげることができる。

【0027】また、本発明の範囲から離れることなくジアミンを用いることもできる。例えば、次式

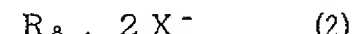
【化10】



(ここで R は $C_8 \sim C_{22}$ アルキル基である)のジアミンがあげられる。

【0028】また、次式(2)

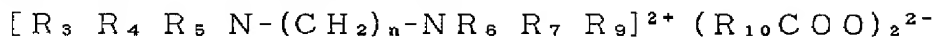
【化11】



(2)

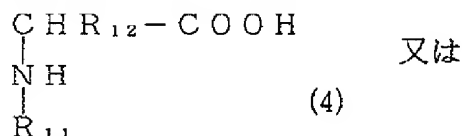
R_3 は水素又はアルキル基であり、 R_4, R_5, R_6, R_7 又は R_7 は同一又は異なっていてよく、 n は1~3の数で

あり、Xは陰イオンである)の第四ジアンモニウムを用いることもできる。この種の化合物の例は、 $n=3$ 、 $R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=CH_3$ であり、Xが塩素であるもの(商標「Duoquad」)として市販されている製

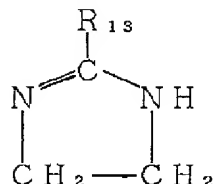


(3)

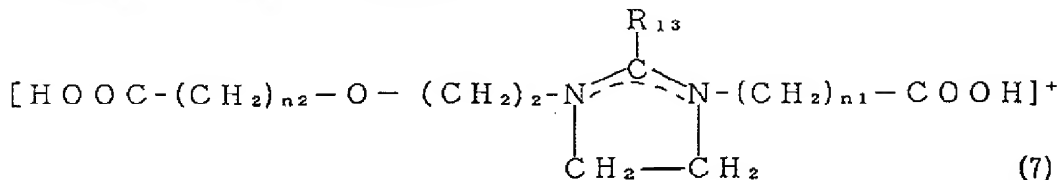
(ここで、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び n は上記で定義した通りであり、 R_9 は水素又はアルキル基であり、 R_{10} は8以上の炭素原子数を有するアルキル基である)のジアミンの塩があげられる。この例としてジアミ



(ここで、 R_{11} 及び R_{12} は水素又はアルキル基であり、ただし R_{11} 及び R_{12} は同時に水素ではない)のアミノ酸又はそれらの塩類を有利に用いることができる。この場合には、商標「Armoteric LB」)として市販されているラウリルベタイン($R_{11}=C_{12}$ 、 $R_{12}=H$)が特にあげ



(ここで、 R_{13} は $C_8 \sim C_{22}$ 、特に $C_8 \sim C_{18}$ のアルキル基であり、例えば、水素化され又はされていない獣脂脂肪酸、やし油脂肪酸、オレイン酸などの炭素鎖に相当



(ここで、 n_1 及び n_2 は1~4である同一又は異なった整数である)の誘導体の塩をあげることができる。これらのうちでも、次の商標名で市販されている製品をあ

品)である。

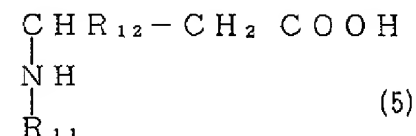
【0029】また、次式(3)

【化12】

ンのジオレイン酸塩をあげることができる。

【0030】さらに、次式(4)又は(5)

【化13】



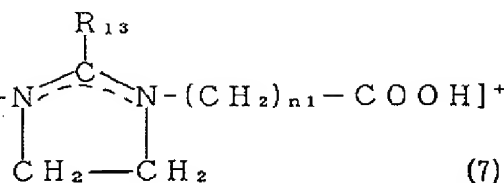
られる。

【0031】本発明の製造法の実施にあたって有益な他の化合物としては、次式(6)

【化14】

する基である)の化合物、又は次式(7)

【化15】

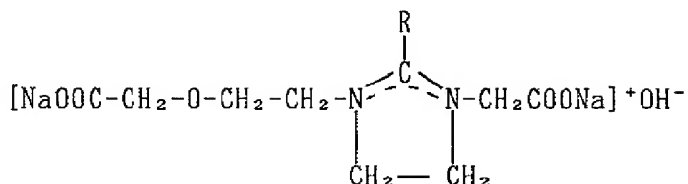


げることができる。

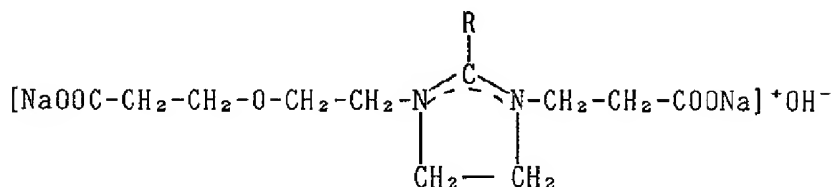
【0032】

【化16】

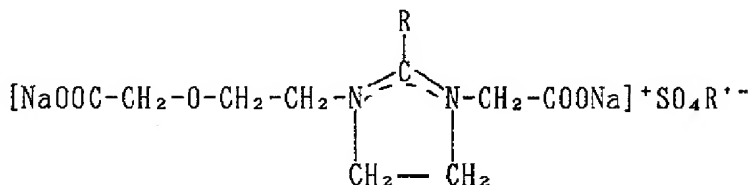
Sochamine A 7525



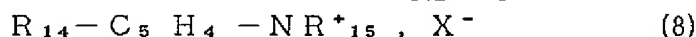
Sochamine A 7527



Sochamine AC 721



(これらの式でRはC₁₂~C₁₄アルキル鎖であり、Rはやし油脂脂肪族基を表わす)



(ここで、Xはハロゲン、特に塩素であり、R₁₄は脂肪酸の炭素鎖に相当する基、特にC₁₆の基であり、R₁₅はアルキル基、特にCH₃基である)のピリジニウム誘導体があげられる。

【0033】溶媒

最後に、本発明の製造法の第一工程では、水とほとんど混和しないか又は全く混和しない有機溶媒が用いられる。溶媒が用いる疎水性物質と相溶性でなければならぬことは自明のことである。この溶媒は、エステル、エーテル及びケトンよりなる群から選ぶことができ、好ましくはこれらの脂肪族誘導体があげられる。

【0034】脂肪族エステルについては、特に、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、しゅう酸、りん酸、乳酸などの各エステルを用いることができる。酢酸エステル、特に、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチルのようなものを用いるのが好ましい。エーテルとしては、特に、ジイソプロピルエーテルがあげられる。脂肪族ケトンが本発明の製造法に用いるため有利に選定される。特に、メチルイソブチルケトン、エチルイソプロピルケトンなどがあげられる。使用できる他の種類の溶媒としては、芳香族溶媒又はベンゼン系炭化水素があげられ

さらに、次式(8)

【化17】

る。特に、キシレン及びトルエンがあげられる。これらの溶媒のハロゲン化誘導体、特に塩素化誘導体、例えばクロルベンゼンを用いることができる。

【0035】さらに、使用できる他の種類の溶媒は、ハロゲン化脂肪族炭化水素又はハロゲン化脂環式炭化水素である。C₁~C₄の短鎖のハロゲン化脂肪族又は脂環式炭化水素があげられる。これらは商品名「Flugene」として販売されている物質に相当する。特に、トリクロロトリフルオルエタン、ジクロロテトラフルオルエタンがあげられる。また、使用できる溶媒としては、ハロゲン化エチレン系炭化水素をあげることができる。この場合には、特に、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンがあげられる。前記した溶媒のいずれも単独で又は組合せて用いることができる。

【0036】疎水性物質の使用量は、出発原料の懸濁液中に存在するシリカの種類に応じて、特にその表面積(BET表面積)に応じて変わる。この表面積が大きいほど使用量は多い。一般に、使用量は、乾燥物質で表わしたシリカに対して、即ち、懸濁液中のSiO₂の量に対して1~60重量%の間である。さらに詳しくいえば、前記の疎水性物質の量は、このものが溶媒よりも水

に多く溶解する場合には有利には1〜20%であってよい。アミン塩の場合がそうである。疎水性物質が水よりも有機相に多く溶解する場合には、使用量は、好ましくは5〜60%の間である。

【0037】しかし、軽質アミンは特別の場合をなす。事実、このものについては、好ましくは、少なくとも60%（もちろん、乾燥物基準でシリカに対する重量で測定して）の量の疎水性物質が用いられ、さらに詳しくはC₅〜C₆アミンについては少なくとも70%、C₄以下のアミンについては少なくとも100%の量が用いられる。疎水性物質の最大量はそれ自体臨界的ではない。例えば、実用上からは多くとも200%であるといえる。また、溶媒の量は、疎水性物質について上で説明したのと同じようにシリカの種類に左右される。この量は、一般的にいて、溶媒の容積（リットルで表わして）／シリカの重量（kgで表わして）の比（懸濁液中に存在するSiO₂と比較して計算）が1〜5、好ましくは1.5〜4.5であるような量である。

【0038】実際に溶媒の量と疎水性物質の量とは関連しており、やはり疎水性物質の種類に左右される。即ち、或る一定量の疎水性物質については、シリカの凝集が起こらない方の側に溶媒の最小量が存在する。また、生じた顆粒の付着が起りかつシリカの凝集塊が得られる方の側に最大量が存在する。一般に、これらの最小及び最大量は、前記した値の範囲内に入っている。一般に、これらの量は、或る一定量の疎水性物質から水平に至らせるのに用いた疎水性物質の量とともに増加する。

【0039】シリカ懸濁液、疎水性物質及び溶媒を一緒にすることはいろいろな態様で行うことができる。第一の態様によれば、まずシリカ懸濁液と溶媒が混合され、次いで得られた混合物に疎水性物質が導入される。第二の態様によれば、まずシリカ懸濁液と疎水性物質が混合され、次いで得られた混合物に溶媒が添加される。疎水性物質が水にほとんど溶解しない場合、例えば脂肪族アミンの場合に好ましい第三の態様によれば、予め溶媒と疎水性物質を混合し、次いでこの混合物をシリカ懸濁液と一緒にすることができる。

【0040】シリカ懸濁液、疎水性物質及び溶媒を一緒にすることは攪拌下に行われる。あらゆる種類の攪拌手段、特にタービン型攪拌機を用いることができる。得られる生成物の粒度は、一般に、攪拌力に従って変わる。攪拌力が高いほど粒度は小さくなる。攪拌を行う温度は原則として臨界的ではない。一般に、これは周囲温度から80℃までの間であってよい。この温度はシリカ懸濁液を調製した温度に従う。

【0041】しかしながら、温度に関しては、軽質アミンはやはり特別の場合をなす。事実、用いるアミンの炭素原子数が小さいほどこの温度は好ましくは高くしなければならぬことが認められる。例えばC₄以下のアミンについては、この温度はやはり用いた有機溶媒に左右

され、一般には少なくとも50℃、さらに詳しくは少なくとも80℃である。C₅〜C₆のアミンについては、この温度は、また、溶媒の種類及びその水への溶解度によって左右される。一般的にいて、この温度は水への溶解度が大きいほど高くなる。原則として、この温度は少なくとも60℃、好ましくは少なくとも80℃である。反応媒体の攪拌が終了したならば、シリカ顆粒と液相（これは一般に水性相である）が得られる。

【0042】本発明の製造法の第二工程は、得られた顆粒と液相とを分離することからなる。この分離はあらゆる周知の手段、例えばバンドフィルター又は遠心分離によって行うことができる。この分離は容易に行われる。これが本発明の製造法の利点の一つとなる。この分離操作によって、特に前記した第一の種類に相当する顆粒が得られる。この顆粒は、例えば、けい酸アルカリを硫酸により中和することによって得られたシリカ懸濁液の場合には硫酸ナトリウムのような塩類を含有し得る。

【0043】したがって、第三工程は、前記のような不純物を除去するようにされた洗浄工程であってよい。いくつかの洗浄分法を用いることができる。Na₂SO₄型の水溶性無機不純物を除去するためには、溶媒で飽和させた水による洗浄が行われる。しかし、洗浄は、例えば、第二工程である分離工程から生じる滲過ケーキについて直接行うことによって非常に容易に実施される。このようにして、乾燥物基準で0.1%以下のNa₂SO₄含有量までにすることができる。このようにして得られた顆粒、即ち、本発明の第一の具体例に相当する顆粒は、次いで乾燥することができる。この乾燥は、あらゆる周知の方法によって行うことができる。したがって、ここまでは、本発明の二つの製造法に共通した工程、即ち、混合攪拌工程、分離工程及び随意としての洗浄及び乾燥工程を説明した。

【0044】本発明の第二の製造法は、第一の種類の顆粒より出発して行われる特別の追加工程を含む点で第一の製造法と異なる。この工程は実質的には生成物の稠密化である。この稠密化は、顆粒をより稠密な形にするのに十分な機械的エネルギーを該顆粒に加えるのを可能にするあらゆる操作によって実施することができる。

【0045】この稠密化効果は、第一の種類の顆粒の性質に帰因して、非常に容易に得ることができる。しかし、物質を充填した状態での充填密度を0.32から0.5に変えることができる。さらに、生成物の性質のために、稠密化の他に生成物の直径の増大を同時に達成できる。しかし、例えば、顆粒の直径を約0.5〜20mm、好ましくは0.5〜10mmの間で変えることができる。

【0046】稠密化は、顆粒を攪拌処理に付すことによって達成できる。この攪拌は、各種の態様で実施できる。これは、転動によって、例えば生成物を回転ドラム、傾斜した円板（ドラジワール）、又はマルメライザ

一型の装置、即ち、底部のみが連れ廻りする円筒形容器を持った装置に通すことによって得られるような攪拌であってよい。また、それは機械的作用による攪拌、即ち、顆粒を攪拌機付きの受器に導入するようなものでもよい。好適な装置としてはLodige、Moritz球、Guedu型の装置があげられる。さらに、稠密化は、例えば、Roto fluid型の流動床に顆粒を通すことによって達成できる。得られた顆粒は乾燥することができる。乾燥は稠密化と同時に行ってもよく、したがって乾燥は攪拌下に行われる。また、乾燥は一部を稠密化中に、次いで一部を例えばオープン内で行ってもよい。また、稠密化とは完全に独立した工程で実施してもよい。

【0047】

【実施例】ここで実施例を示す。

例1

この例は、各種の溶媒を用いた顆粒化試験を説明する。試験は1リットルの反応器で行い、rushton式タービンによって800rpmで攪拌する。まず、 $125\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を示す SiO_2 を 70g/l で及び Na_2SO_4 を 50g/l で含有する水性媒体 735g と有機溶媒 100ml を導入する。次いで乾燥物基準で10%のNarmium DA50溶液を顆粒化するまで添加する。結果を以下の表1に示す。

【0048】

【表1】

表1

| 試験No. | 溶 媒 | SiO_2 に対して導入した疎水性物質の% (乾燥物基準) |
|-------|---------------------------------|--|
| 1 | 酢酸エチル | 2.7 |
| 2 | 酢酸イソブチル | 3.5 |
| 3 | ジイソプロピルエーテル | 4.1 |
| 4 | メチルイソブチルケトン (MIBK) | 2.3 |
| 5 | トルエン | 3.4 |
| 6 | MIBKとFlugene 113の15/85 (容量) 混合物 | 5.5 |
| 7 | テトラクロルエチレン | 3.5 |

【0049】例2

例1と同じ装置を用い、同じ水性媒体 735g を入れた装置にn-オクチルアミン 15g と溶媒 100ml を添加する。顆粒化は溶媒 20cc により終了させる。各種

の溶媒について得られた結果を以下の表2に示す。

【0050】

【表2】

表2

| 試験No. | 溶 媒 | SiO_2 に対して導入した疎水性物質の% (乾燥物基準) |
|-------|---|--|
| 8 | 1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタン (Flugene 113) | 30% |
| 9 | ジブチルエーテル | 30% |
| 10 | 四塩化炭素 | 30% |
| 11 | ヘキサン | 30% |

【0051】例3

例1と同じ態様で実施する。用いた溶媒はメチルイソブチルケトン (MIBK)である。数種の疎水性物質を試

験した。結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

表3

| 商 品 名 | 化学式 | SiO ₂ に対して用いた疎水性物質の% (乾燥物基準) |
|--------------------|--|---|
| Sochamine 35 (硫酸塩) | イミダゾリン R=C ₁₄ | 2.3 |
| Sochamine 2662 | イミダゾリニウム R=C ₁₄ | 4.0 |
| Sochamine A 7527 | ジカルボン酸イミダゾリニウム | 5.4 |
| Duoquad T-50 | 第四アンモニウム | 3.0 |
| Armoteric LB | ラウリルベタイン R=C ₁₂ | 2.2 |
| Armeen Z9 | N-やし油基アミノ酪酸 | 2.8 |
| Noramium DA 50 | 塩化ジメチルベンジルやし油基アンモニウム | 2.3 |
| Noramium MS 80 | 塩化トリメチル獣脂油基アンモニウム (R=C ₁₈) | 2.2 |
| Noramium DMC (硫酸塩) | 硫酸N,N-ジメチルやし油基アンモニウム | 1.8 |

【0053】例4

この例は、本発明の第一の実施態様に従う顆粒の製造を記載する。200リットルの反応器に、125m²/gのBET表面積を示すSiO₂を70g/lで及びNa₂SO₄を50g/lで含有するシリカスラリー(T=30℃)157.5kgを装入する。スクルー攪拌機Mixelによって170rpmで攪拌する。次いで、MIBK19kg(即ち24リットル)を導入する。次いで、第1回目としてNoramiumの5%溶液4.5kgを添加する。310rpmで攪拌する。第2回目としてNoramiumの5%溶液を0.8kg添加する。さらに5分間攪拌し、顆粒化を確認する。真空濾過する。濾過時間は3分間である。濾過ケーキは次の組成を有した(重量%)。

SiO₂ : 21%

H₂O : 46%

MIBK : 33%

【0054】得られた顆粒を2工程で洗浄する。まず、MIBK飽和水100リットルによって洗浄し、フィルター上で再びスラリーとし、次いで真空濾過する。次いで、400ppmのNoramiumを含有するMIBK飽和水50リットルで洗浄し、フィルター上で再びスラリーとし、次いで真空濾過する。次いで110℃でオープン乾

燥する。乾燥生成物は、0.2の自然状態の(たたいて充填しない)密度及び1mmの平均サイズを有した。このものは2.91cm³/gのVPT、105m²/gのCTAB表面積及び95m²/gのBET表面積を示す。

【0055】例5

例1と同じ型の反応器に、シリカを70g/lで再びNa₂SO₄を50g/lで含有するシリカスラリー735ccを装入する。このシリカは125m²/gのBET表面積を示す。次いで、Noramium DA50の10%(乾燥物基準)溶液40g及びMIBK-Flugene 113混合物(容量で15-85の比)150ccを添加する。攪拌を800rpmで3時間続ける。濾過し、オーブンで110℃で乾燥する。生成物は、0.28の密度及び1mmの平均粒子サイズを有した。全細孔容積は1.68cm³/gであった。

【0056】例6

この例は、本発明の第二の実施態様に従う顆粒の製造を例示する。例4で得られた湿ったケーキより出発する。生成物の乾燥を10リットルのMoritzの球内で行う。球の攪拌速度及び温度を変化させた。結果を下記の表4に示す。

【0057】

【表4】

表4

| 試験 No. | 湿 分 (%) | 温 度 (℃) | 攪拌機の 回転速度 rpm | 顆粒化 時 間 (min) | 密 度 | 平均直径 (mm) | 全細孔容積 cm ³ /g |
|-----------|------------|------------|---------------------|---------------------|------|--------------|-----------------------------|
| 1 | 2.100 | 70 | 550 | 20 | 0.41 | 1 | 1.00 |
| 2 | 2.100 | 80 | 550 | 15 | 0.35 | 1 | 1.25 |
| 3 | 2.100 | 90 | 550 | 8 | 0.37 | 1 | 1.16 |
| 4 | 2.100 | 80 | 440 | 17 | 0.32 | 2.5 | 1.4 |

【0058】例7

アンカー型攪拌機を備えた5リットルの反応器に、シリカ472gを水3700gに入れてなる懸濁液を導入する（シリカのBET表面積は125m²/g）。次いで、式 $\text{RNH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^{2+}(\text{RCOO})_2^{2-}$ （ここで $\text{R}=\text{C}_{18}$ ）（商品名「Inipol」）の溶液を加える。SiO₂に対する疎水性物質の量は6重量%である。15分間かきまぜ、次いで860gの酢酸エチルを加える。さらに15分間攪拌する。最後に200gの酢酸エチルを加える。濾過し、濾過ケーキを例6におけるようなMoritzの球内で80℃で10分間、550rpmの回転速度で乾燥する。0.47の密度及び0.81cm³/gのVPTの生成物が得られた。

【0059】例8

この例は、稠密化された顆粒の製造をやはり例示する。125m²/gのBET表面積を持つシリカの13.4%水中懸濁液4300gより出発する。この懸濁液を10リットルの反応器に導入し、次いでInipol 002（ジアミンのオレイン酸塩）を酢酸エチル200gに溶解し

た溶液35gを10分間で攪拌しながら添加する。次いで、1075gの酢酸エチルを35分間で加える。得られた顆粒を濾過し、次いで生成物2000gを10リットルのMoritzの球内で70℃の温度、300rpmの攪拌機回転速度で乾燥する。顆粒化時間は60分間である。0.44の密度、0.3mmの平均直径及び0.91cm³/gの生成物が得られた。

【0060】例9

この例は軽質アミンの使用量を例示する。125m²/gのBET表面積を示すシリカ7.7重量%と水92.3重量%を含有する水性媒体727gを1リットルの反応器に導入する。攪拌を800rpmに固定する。まず、C₂C₁₄ 160gを素早く加え、次いでアミンの必要量を5分間で導入する。媒体を10分間攪拌しながら放置する。顆粒を濾過し、次いで1分間吸引乾燥し、オーブンで80℃で真空乾燥する。主な操作条件を以下に示す。

【0061】

【表5】

| 温度 ℃ | アミン | Kgアミン Kg SiO ₂ | アミンの使用量 g |
|---------|------------|------------------------------|--------------|
| 80 | n-ブチルアミン | 1.3 | 75.5 |
| 80 | シクロヘキシルアミン | 0.7 | 40 |

【0062】例10

この例は、本発明に従う顆粒の良好な摩擦抵抗を例示する。摩擦抵抗の測定は、次の条件で行う。底部にエアジェットを通入させる目盛付き送風管を備えた容器を用いる。送風管の直径は300～1000μmの間で可変である。送風管内の空気の流れは50～200m/secの間で可変である。容器に0.2～1mmの粒度画分に相当する重量Pの顆粒を詰める。空気の流れは充填層を流動状態に運動させるのに十分であるような態様で調節する。重量Pの顆粒、空気の流れQ及び送風管の所定の直径について、装置に空気を30分間通入させた後に、充填層に残った顆粒を取り出し、それらを前記の粒度画分に相当する篩に通し、重量損失を測定する。

【0063】送風管の直径を変えることによって、したがって異なった空気流速で種々の測定を行った。重量損

失を空気の流れの関数として曲線を描くと、この曲線が臨界流速 V_{cr} まで水平であり、その流速を過ぎると粒子が破壊され始め、そして曲線が急勾配を示すようになることが認められた。この臨界流速が物質からの微小物を発現させるのに必要な最小エネルギーに相当する。前記の例5及び例6の試験No. 1の生成物についてこの臨界流速は80m/secであった。従来技術（ヨーロッパ特許第18866号）に従う顆粒についてこの流速は65m/secにすぎなかった。

【0064】例11

この例は、エラストマーの補強材としての用途を例示する。まず、例7の顆粒化操作の態様によって本発明に従う顆粒1を製造する。この場合のシリカは175m²/gのBET表面積を示し、疎水性物質はSiO₂に対して5.4重量%の割合で用いたNoramium DA50であ

る。攪拌はタービンによる。得られた生成物はオーブンで120℃で24時間乾燥する。次に、例7と同じ態様で第二の顆粒2を製造する。この場合の疎水性物質は、 SiO_2 に対して6重量%の割合で用いたジアミンのジオレイン酸塩 (CemulcatODO) である。

【0065】次いで得られた生成物をタービン攪拌球に

| | |
|---|-----------|
| ゴム SBR1509 | 100.00重量部 |
| シリカ | 50.00 |
| ポリエチレングリコールMW=4000 | 3.0 |
| ステアリン酸 | 3.0 |
| 酸化亜鉛 | 3.0 |
| 促進剤 (ベンゾチアゾリルジスルフィド VulcaforMBTS) | 0.75 |
| 促進剤 (ジ- α -トリルグアニジン Vulcofor) | 1.50 |
| 酸化防止剤 | 2.00 |
| 硫黄 | 2.25 |

【0067】次いで、下記の流動学的性質を評価する。

1. 機械的性質

モンサントレオメータ (ASTM D2084)

加硫中の混合物の流動学的性質を測定する。

CM=完全架橋後の最大偶力

Cm=試験温度での未加硫混合物 (未加工混合物) の最大偶力: 稠度

C (偶力): 架橋率と比例する。

【0068】2. 静的性質

これらの性質は次の規格によって測定する。

a) ASTM D 2240-75

ショアA硬度

b) ASTM D 1054-55

弾性反撥率

て稠密化し、次いで120℃で24時間乾燥する。また、物質3は、ヨーロッパ特許第18866号に記載の生成物である。これは175m²/gのBET表面積を示す。

【0066】上記の物質1、2及び3を下記の処方の混合物に用いる。

【0069】3. 動的性質

ASTM D 623-67

グッドリッチフレクソメーター

この装置によって加硫物を交互変形に付し、その疲労耐性及び内部加熱を測定することができる。

a) ΔT_c : 試験片の芯部の温度と室温との差 Δ (内部加熱)

b) 試験条件

帯電106N、 撓み22.2%

周波数21.4Hz、室温50℃

得られた結果を表5に要約する。

【0070】

【表6】

表5

| 物質 | | 1 | 2 | 3 |
|----------|-------------------|------|------|------|
| 性質 | 物質の見かけ密度 | 0.21 | 0.37 | 0.25 |
| ゴム混合物の性質 | Δ 偶力 | 64 | 64 | 68 |
| | ショアA硬度 | 68 | 69 | 69 |
| | 弾性反撥率% | 25 | 29 | 25 |
| | 加熱 ΔT_c ℃ | 112 | 100 | 110 |

【0071】これらの結果は、本発明の顆粒が従来技術の物質(3)と比較して、ゴムへの用途に関して、全く匹敵できる性質を示し、そして架橋に関して実質的な差異がないことを示している。ショア硬度は同一であり、弾

性反撥率及び内部加熱は稠密化しない顆粒に関して実質的に同一であり、稠密された顆粒については改善されている。本発明の範囲内で多くの変更をなし得ることは明らかである。